

522677

(1) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

31 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011532 A1

- (51) 国際特許分類7: C08J 5/18, B32B 15/08,
27/36, B65D 1/09 // C08L 67:00, 23:00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008490
- (22) 国際出願日: 2003年7月3日 (03.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-221207 2002年7月30日 (30.07.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋
鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
102-8447 東京都 千代田区 四番町2番地12 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 黒田 均
(KURODA,Hitoshi) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下松
市 東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究
所内 Yamaguchi (JP). 胡 連春 (HU,Lianchun) [CN/JP];
〒744-8611 山口県 下松市 東豊井1296番地の1 東洋
鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 每田 知
正 (MAIDA,Narimasa) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県 下
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SURFACE-ROUGHENED RESIN FILM, METAL SHEET COATED WITH SURFACE-ROUGHENED RESIN FILM, PROCESS FOR PRODUCING METAL SHEET COATED WITH SURFACE-ROUGHENED RESIN FILM, AND METAL CAN HAVING SURFACE COATED WITH SURFACE-ROUGHENED RESIN FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 粗面樹脂フィルム、粗面樹脂フィルム被覆金属板、粗面樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶およびその製造方法

(57) Abstract: A metal can from which the contents packed therein are easy to take out and which has been coated with a polyester resin film for foods or with a film for foods which is made of resins consisting mainly of a polyester resin; a metal sheet which has been coated with a surface-roughened resin film and is for use in the metal can; a surface-roughened resin film for use in the metal sheet; and processes for producing these. The surface-roughened resin film is one which comprises a polyester resin and, incorporated therein, either inorganic particles or a resin incompatible with the polyester resin, e.g., a polyolefin resin, to thereby have a roughened surface. Alternatively, the surface-roughened resin film is one obtained by embossing a surface of a resin film. The surface-roughened resin film is laminated to a metal sheet. Alternatively, a resin film which has not undergone surface roughening is laminated to a metal sheet and this resin film-coated metal sheet is embossed. The resultant resin film-coated metal sheet is formed into a can by drawing or by drawing with ironing. The surface roughness is thus enhanced.

WO 2004/011532 A1

(57) 要約: 充填した内容物を取り出しやすい、食品用のポリエステル樹脂フィルムまたはポリエステル樹脂を主体とする樹脂からなるフィルムを被覆してなる金属缶、それに用いる粗面樹脂フィルム被覆金属板、それに用いる粗面樹脂フィルム、およびそれらの製造方法を提供することを目的とする。ポリエステル樹脂中に無機質粒子を含有させるかまたは樹脂中にポリオレフィン樹脂などのポリエステル樹脂と非相溶の樹脂を含有させて表面を粗面化した粗面樹脂フィルム、または樹脂フィルム表面にエンボス加工を施した粗面樹脂フィルムを金属板に積層、もしくは表面が粗面化されていない樹脂フィルムを金属板に積層した樹脂フィルム被覆金属板にエンボス加工を施してなる樹脂フィルム被覆金属板を、絞り缶や絞りしごき加工を施して缶に成形加工して、表面粗さをさらに増大させる。

明 細 書

粗面樹脂フィルム、粗面樹脂フィルム被覆金属板、粗面樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶およびその製造方法

技術分野

本発明は、粗面樹脂フィルム、粗面樹脂フィルム被覆金属板、粗面樹脂フィルム被覆金属板の製造方法、粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶およびその製造方法に関する。

背景技術

近年、樹脂フィルム、特にポリエスル樹脂を被覆した金属板を成形加工してなる、食品用の金属缶が広く上市されている。これらのポリエスル樹脂被覆金属板を用いた缶は表面が極めて平滑であるが、この平滑さのため、缶に充填した内容物を取り出す際に内容物が缶の表面に強固に付着して取り出しにくい、という難点を有している。

かかる難点を克服するため、本発明は充填した内容物を取り出しやすい、食品用のポリエスル樹脂フィルムまたはポリエスル樹脂を主体とする樹脂からなるフィルムを被覆してなる金属缶、それに用いる粗面樹脂フィルム被覆金属板、それに用いる粗面樹脂フィルム、およびそれらの製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明は、缶内面となる金属板に被覆されたポリエスル樹脂フィルムの表面を粗面化してなる、食品用の金属缶を得ることを究極の目的とする。すなわち、

本発明の粗面ポリエステル樹脂フィルムは、表面粗さRa (JIS B 0601) が0.2 μm以上、好ましくはRa (JIS B 0601) が0.5 μm以上であるポリエステル樹脂フィルムからなり、また

粒子径が1 μm以上である無機質粒子を1重量%以上含有させたポリエステル樹脂を押出成形してなり、さらに

無機質粒子が二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、二酸化珪素のいずれか1種、または2種以上であることを特徴とする粗面樹脂フィルムである。

また、本発明の粗面樹脂フィルムは、ポリエステル樹脂に、ポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂を5～30重量%含有させてなる樹脂を押出成形してなり、さらに

ポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂が、ポリオレフィン樹脂またはポリメチルメタクリルレートのいずれか1種、または2種以上であることを特徴とする。

さらに、本発明の粗面樹脂フィルムは、上記のいずれかに記載の粗面樹脂フィルムを上層フィルムとして、その下に、1種または2種以上のポリエステル樹脂と、ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィンエラストマーからなる群より選択された少なくとも1種からなるポリオレフィン成分とをブレンドしてなる樹脂からなる下層フィルムを設けた2層フィルムからなる粗面樹脂フィルムであってもよく、その場合

ポリオレフィン成分としてポリオレフィン樹脂または、ポリオレフィン樹脂とポリオレフィンエラストマーからなる樹脂が使用されていること、また

ポリオレフィン樹脂が、炭素数が2～8個の1-アルケン重合樹脂の1種または2種以上からなる樹脂であること、また

1-アルケン重合樹脂がポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体のいずれかであること、また

ポリオレフィン樹脂がメタロセン触媒により重合されたポリオレフィン樹脂であること、また

ポリオレフィン樹脂の少なくとも一部が、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸ジグリシジルのいずれかで変性した変性ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする、また

ポリオレフィンエラストマーが、メルトフローレート (MFR、230°C) 0.4～30 g/10分の、インプラントで作成したエチレン-プロピレン共重合エラストマーであること、そして

下層フィルムを構成するブレンド樹脂が、ポリオレフィン成分を1～30重量%含有してなることを特徴とする。

、請求項6に記載の粗面樹脂フィルム。

本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板は、上記のいずれかの粗面樹脂フィルムを金属板に積層してなる粗面樹脂フィルム被覆金属板、または

エンボス加工により表面に凹凸模様を形成してなるポリエステル樹脂フィルムが被覆されてなる粗面樹脂フィルム被覆金属板であり、

粗面樹脂フィルムの表面粗さRa (JIS B 0601) が0.2 μm以上、好ましくはRa (JIS B 0601) が0.5 μm以上であることを特徴とする。

本発明の粗面ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法は、上記のいずれかの粗面樹脂フィルムを接着剤を介して、または介さずに直接金属板に積層すること、または

エンボス加工により表面に凹凸模様を形成してなるポリエステル樹脂フィルムを接着剤を介して、または介さずに直接金属板に積層すること、または

ポリエステル樹脂フィルムを接着剤を介して、または介さずに直接金属板に積層した後、ポリエステル樹脂フィルム表面にエンボス加工を施すことを特徴とする製造方法である。

本発明の金属缶は、樹脂フィルム被覆してなる金属板を成形加工してなる金属缶であって、缶に成形加工した後の樹脂フィルムの表面粗さRa (JIS B

0601) が 0.5 μm 以上である粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶であり、樹脂フィルムがポリエステル樹脂フィルムであることを特徴とする。

または本発明の金属缶は、上記のいずれかの粗面樹脂フィルム被覆金属板を成形加工してなる金属缶、または

樹脂フィルムを被覆してなる金属板を、表面を粗面化したポンチを用いて絞り加工、または絞りしごき加工し、上記の粗面樹脂フィルム被覆面を有するようにした金属缶である。

本発明の金属缶の製造方法は、ポリエステル樹脂フィルムを被覆してなる金属板を、表面を粗面化したポンチを用いて絞り加工、または絞りしごき加工して缶体に成形加工することを特徴とする、粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶の製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の発明者らは上記の難点を克服するため鋭意検討した結果、樹脂フィルムを被覆した金属板を成型加工した缶の内面側の表面となる樹脂フィルムの表面を粗面化することにより、缶に充填した内容物が缶壁に強固に付着することなく、容易に取り出すことが可能となることを見出した。以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の目的とする食品用の金属缶は、金属板に表面を粗面化した樹脂フィルム、特にポリエステル樹脂に無機質粒子またはポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂を含有させることにより表面を粗面化した単層の樹脂フィルム、または上層としての上記と同一の単層の樹脂フィルムと、下層としてのポリエステル樹脂にポリオレフィン成分をブレンドしてなる樹脂からなる樹脂フィルムの2層フィルムが積層され、かつ上層フィルムの表面を粗面化した樹脂被覆フィルム金属板で構成されている。

本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属缶においては、缶内面の最表面となる樹脂

フィルムが、絞り加工や絞りしごき加工により缶に成形加工された後において粗面化されていること、特に R_a が $0.5 \mu m$ 以上の表面粗さを有していることが好ましい。表面粗さ R_a が $0.5 \mu m$ 未満であると、缶に充填した内容物を取り出しづくなる。

缶に成形加工された後において、樹脂フィルムの表面が粗面化されているためには、後記するように、

1) 表面を粗面化したポンチを用いて絞り加工や絞りしごき加工により、樹脂フィルム被覆金属板を缶に成形加工する方法。

2) 金属板に樹脂フィルムを積層し、次いでエンボス加工を施して樹脂フィルム表面に凹凸を形成させてなる粗面樹脂フィルム被覆金属板を缶に成形加工する方法。

3) エンボス加工により表面に凹凸を形成させた樹脂フィルムを金属板に積層した、粗面樹脂フィルム被覆金属板を缶に成形加工する方法、

などもあるが、エンボス加工を施すことなく、予め表面を粗面化した樹脂フィルムを金属板に積層して粗面樹脂フィルム被覆金属板とし、この粗面樹脂フィルム被覆金属板を缶に成形加工してもよい。

本発明の粗面樹脂フィルム、および粗面樹脂フィルム被覆金属板において、樹脂フィルムの表面はフィルムの状態、または金属板に積層された状態で、特に R_a が $0.2 \mu m$ 以上の表面粗さを有していることが好ましい。表面粗さ R_a が $0.2 \mu m$ 未満であると、缶に成形加工した後において、 R_a が $0.5 \mu m$ 以上の表面粗さとすることが困難になる。

本発明の粗面樹脂フィルムである、エンボス加工を施すことなく予め表面を粗面化した樹脂フィルムは、以下のようにして得ることができる。すなわち

1) 粒子径が $1 \mu m$ 以上である二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、二酸化珪素などの無機質粒子のいずれか 1 種、または 2 種以上を 1 重量% 以上含有させたポリエステル樹脂を押出成形して粗面ポリエステル樹脂フィルムとする。

製膜されたフィルムにおいては表面に無機質粒子が突出し、表面が粗面化される。この場合、粒子径が $1 \mu m$ 以上の無機質粒子の含有量が 1 重量%未満であると、フィルムに製膜した後に R_a が $0.2 \mu m$ 以上の表面粗さを得ることができない。

2) ポリエステル樹脂に、ポリエステル樹脂と非相溶性であるポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン樹脂、ポリメチルメタクリルレートなどの樹脂のいずれか 1 種、または 2 種以上を 5 ~ 30 重量%含有させてなる樹脂を押出成形して粗面ポリエステル樹脂フィルムとする。これらの樹脂はポリエステル樹脂と非相溶性であるため、両者を加熱溶融させた後に押出してフィルムに製膜すると、これらのポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂が、ポリエステル樹脂中に粒子状で分散した状態で存在し、フィルム表面に非相溶樹脂粒子が凸出し、表面が粗面化される。

この場合、ポリエステル樹脂に含有させるポリオレフィン樹脂、ポリメチルメタクリルレートなどの含有量が 5 重量%未満であるとフィルムに製膜した後に R_a $0.2 \mu m$ 以上の表面粗さが得られない。一方、含有量が 30 重量%を超えると分散状態が不均一になり、目的とする粗面の状態とすることが著しく困難になる。

上記のポリエステル樹脂に、ポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂を含有させた樹脂からなる樹脂フィルムは金属板との接着性にやや乏しく、絞り加工や絞りしごき加工により缶に成形加工する際に剥離することがある。そのため、このフィルムと金属板の間に、樹脂フィルムと金属板の両方との接着性に優れた層を介在させてもよい。すなわち、ポリエステル樹脂にポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂を含有させた樹脂からなる樹脂フィルムを上層フィルムとして、その下にポリエステル樹脂と、ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィンエラストマーからなる群より選択されたポリオレフィン成分とをブレンドしてなる樹脂からなる下層フィルムを設けた 2 層フィルムを共押出法を用いて作製し、下層フィルムを金属

板と接するようにして積層することにより、金属板との良好な接着性が得られるようになる。

上記の単層フィルム、または2層フィルムの上層のポリエステル樹脂に含有させる非相溶性としてのポリオレフィン樹脂、および2層フィルムの下層のポリエステル樹脂とブレンドするポリオレフィン成分として使用するポリオレフィン樹脂としては、炭素数が2～8個の1-アルケン共重合樹脂の1種または2種以上からなる樹脂を挙げることができる。炭素数が2～8個の1-アルケン共重合樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリペンテン-1、ポリヘキセン-1、ポリヘプテン-1、ポリオクテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体などを挙げができる。これらのうち、2層フィルムの下層のポリエステル樹脂とブレンドするポリオレフィン成分としては、特にインプラントで作成したエチレン-プロピレン共重合体が好ましい。また、これらのポリオレフィン樹脂として、メタロセン触媒によるポリオレフィン樹脂を用いた場合は、缶に充填する内容物のフレーバーに影響を与えるオリゴマーの発生が少なく、好ましい。

また上記の2層フィルムの下層のポリエステル樹脂とブレンドするポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレンやポリプロピレンを、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アイオノマー、メタクリル酸ジグリシジルなどのいずれかで変性した変性ポリオレフィン樹脂を用いることも可能であり、このような変性ポリオレフィン樹脂が、未変性のポリオレフィン樹脂に対して1～100重量%の比率でブレンドしたものをポリオレフィン成分として用いることにより、ポリエステル樹脂中にポリオレフィン成分が微細に分散するようになり、また金属板との接着性も向上するので好ましい。

2層フィルムの下層のポリエステル樹脂とブレンドするポリオレフィンエラストマーとしては、メルトフローレート(MFR、230°C)が0.4～30g/

10分、特に0.8～25g／10分であるエチレンープロピレン共重合エラストマーを用いることが好ましい。MFRが上記範囲よりも小さい場合は、樹脂を加熱溶融した際に溶融粘度がポリエステル樹脂の溶融粘度よりも高くなりすぎて、ポリエステル樹脂中に分散するポリオレフィン樹脂の粒子が粗大化し、好適な粗面状態が得られにくくなり、また耐衝撃性に乏しくなり、金属板に被覆した後や、被覆金属板を缶に成形した後に落下や缶同士の衝突などの衝撃が加わると、樹脂フィルムにクラックが入り、クラックが上層フィルムまで伝播して内容物が直接金属板に触れるようになり、金属板が腐食して腐食穿孔することがある。一方、MFRが上記範囲を超えても耐衝撃性に乏しくなる。このエチレンープロピレン共重合エラストマーは、インプラントで作製されたものであることが好ましい。

上記の2層フィルムの下層のポリエステル樹脂とブレンドするポリオレフィン成分の、ポリエステル樹脂に対するブレンド率は1～30重量%であることが好ましい。1重量%未満であると金属板に被覆した後や、被覆金属板を缶に成形した後に耐衝撃性に乏しくなる。一方、ブレンド率が30重量%を超えると均一なフィルムが得にくくなり、また硬度も低下するので樹脂表面が疵付きやすくなる。

上記の単層フィルム、または2層フィルムの上層に用いるポリエステル樹脂としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、3,3-ジエチルコハク酸、グルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチル

アジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、セバシン酸、スペリン酸、ドデカジカルボン酸などのジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、デカメチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジオールを、それぞれ1種を重縮合してなるホモポリマー、またはジカルボン酸1種以上とジオール2種以上を重縮合してなる共重合体、あるいはジカルボン酸2種以上とジオールを1種以上を重縮合してなる共重合体、およびこれらのホモポリマーや共重合体を2種以上ブレンドしてなるブレンド樹脂のいずれかのポリエステル樹脂を挙げることができるが、好適にはエチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体やポリブチレンテレフタレートが使用される。特に、エチレンテレフタレート：85～95モル%とエチレンイソフタレート：5～15モル%からなるポリエステル樹脂は加工性に優れており、前記したように無機質粒子やポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂を含有させて金属板に積層した後、絞り加工や絞りしごき加工により缶に成形加工しても樹脂フィルムにクラックが生じることがなく、金属板との接着性にも優れている。さらに缶に充填される内容物と接してもその内容物の香りや風味を損なうことなく、良好なフレーバー性を示す。

また、ポリブチレンテレフタレートは、ポリオレフィン樹脂や、他のポリオレフィン成分であるポリオレフィンエラストマーとブレンドしやすく、例えば、ポリオレフィン樹脂とブレンドした場合に、ブレンド樹脂中においてポリオレフィン樹脂がより細かく分散し、適度な粗面の形成、および耐衝撃性や加工性の向上に有効である。さらに、ポリブチレンテレフタレートは結晶化速度が大きく、樹脂被覆金属板を缶に成形加工し、その後外面塗装などで缶を加熱する際に、脆い

粗大な結晶の成長を抑制する特性を有している。そのため、耐衝撃性の改善に極めて有効である。またさらに、ポリブチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレートと他のポリエステル樹脂とのブレンド樹脂にポリオレフィン樹脂やポリメチルメタクリルレートを含有させてなる樹脂は耐水劣化性（加水分解性）に優れしており、この樹脂からなるフィルムを被覆した金属板を成形加工した缶は、水系の内容物を充填して長期間経時させても樹脂の分子量の低下が少なく、そのため長期にわたって安定して良好な耐衝撃性を維持することができる。

本発明において、上述した無機質粒子やポリエステル樹脂と非相溶性のポリオレフィン樹脂やポリメチルメタクリルレートを含有させてなる単層の樹脂フィルム、または2層フィルムの上層の樹脂フィルムに用いるポリエステル樹脂、および2層フィルムの下層の樹脂フィルムに用いる上記のポリオレフィン成分とブレンドするポリエステル樹脂は、絞り加工や絞りしごき加工のような厳しい加工を樹脂フィルムのクラック、割れ、削れ、剥離等を生じることなく実施可能とするため、成形加工性に優れた無配向の状態で使用することを前提としており、樹脂の固有粘度を高め、樹脂を強化させる必要がある。このため、上記のポリエステル樹脂の固有粘度を0.5～1.5の範囲とすることが好ましく、0.8～1.2の範囲とすることがより好ましい。固有粘度が0.5未満のポリエステル樹脂を用いた場合は樹脂の強度が極端に低下し、本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板を絞り加工や絞りしごき加工を施して缶に成形することが困難になる。また、フレーバー性にも劣るようになる。一方、固有粘度が1.5を超えると樹脂を加熱溶融させた際の溶融粘度が極端に高くなり、溶融樹脂を押し出して金属板に積層する作業が極めて困難になる。

上記の粗面樹脂フィルムが単層フィルムである場合は、5～50μmの厚さを有していることが好ましく、2層フィルムである場合は、上層が3～15μm、下層が2～47μmの厚さを有していることが好ましく、さらに全体として5～50μmの厚さを有していることが好ましい。

次に本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板について説明する。本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板は以下のようにして作製することができる。すなわち、金属板を上記の単層の粗面樹脂フィルムの融解温度より20～40°C高い温度に加熱し、粗面樹脂フィルムの粗面化していない面を加熱金属板に当接し、1対のラミネートロールで挟み付けて圧着する。または、上記の2層の粗面樹脂フィルムの下層フィルムの融解温度より20～40°C高い温度に加熱し、2層の粗面樹脂フィルムの下層フィルム面を加熱金属板に当接し、1対のラミネートロールで挟み付けて圧着し、積層する。金属板と粗面樹脂フィルムとのより強力な接着性を必要とする場合は、金属板と粗面樹脂フィルムの間に接着剤を介して積層してもよい。すなわち、金属板または粗面樹脂フィルムのいずれかの接着予定面に、予めウレタン系、エポキシ系などの接着剤を予め塗布してから上記のように圧着し、積層する。

本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板は以下のようにしても作製することができる。すなわち、金属板に樹脂フィルムを積層し、次いでエンボス加工を施して樹脂フィルム表面に凹凸を形成させてなる粗面樹脂フィルム被覆金属板とする（後加工法）か、または、エンボス加工により表面に凹凸を形成させた樹脂フィルムを金属板に積層して粗面樹脂フィルム被覆金属板とする（前加工法）のいずれかの方法を用いて作製する。

まず、後加工法を用いて作製する場合を説明する。まず、前記のいずれかのポリエステル樹脂を加熱溶融し、押出法を用いて5～50μmの厚さの樹脂フィルムを製膜する。次いで、この樹脂フィルムを金属板に積層する。積層する方法は公知の熱接着法、ウレタン系やエポキシ系などの接着剤を用いる方法、および金属板と樹脂フィルムの間に接着剤を介在させて熱接着する方法のいずれを用いてもよい。または、加熱溶融したポリエステル樹脂を直接金属板上に押し出して積層してもよい。この場合、予め接着剤を塗布した金属板上に押し出すことにより、金属板と樹脂フィルムの間に接着剤を介在させて積層することもできる。

以上のようにして得られた樹脂フィルム被覆金属板を、樹脂フィルム表面の温度が樹脂フィルムのガラス転移温度以上となるように加熱し、表面粗さ R_a が $0.2 \mu m$ 以上となるように表面を粗面加工したエンボスロールを一方とし、表面に弹性体を有するロールを他方とする 1 対のロール他方を用い、エンボスロールが樹脂フィルムと接するようにして、上記のように加熱した樹脂フィルム被覆金属板を挟み付けて加圧し、樹脂フィルム面にエンボスロールの粗面を転写し、樹脂フィルム表面を $R_a 0.2 \mu m$ 以上の表面粗さとする。

次に、前加工法を用いて作製する場合を説明する。まず、上記した後加工法の工程に従って、前記のいずれかのポリエステル樹脂を加熱溶融し樹脂フィルムを作成する。次いで、この樹脂フィルムを樹脂フィルムのガラス転移温度以上の温度に加熱し、表面粗さ R_a が $0.2 \mu m$ 以上となるように表面を粗面加工したエンボスロールを一方とし、表面に弹性体を有するロールを他方とする 1 対のロール他方を用い、上記のように加熱した樹脂フィルム被覆金属板を挟み付けて加圧し、樹脂フィルム面にエンボスロールの粗面を転写し、樹脂フィルム表面を $R_a 0.2 \mu m$ 以上の表面粗さとする。

次いで、金属板を、エンボス加工を施した樹脂フィルムの融点± $10^{\circ}C$ の温度に加熱し、樹脂フィルムを加熱された金属板に当接し、1 対のラミネートロールを用いてエンボス加工を施した樹脂フィルムと金属板を挟み付けて加圧して接着する。金属板と樹脂フィルムとの優れた接着性が必要な場合は、金属板と樹脂フィルムの間に接着剤介して上記のようにして熱接着することが好ましい。

このようにして、本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板を得ることができる。金属板としては、通常の缶用素材として広範に使用されている電解クロム酸処理鋼板（ティンフリースチール、以下 TFS で示す）や錫めっき鋼板（ぶりき、以下ぶりきで示す）などの各種表面処理鋼板、およびアルミニウム合金板を使用することができる。表面処理鋼板としては、 $10 \sim 200 mg/m^2$ の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で $1 \sim 30 mg/m^2$ の皮膜量のクロム水和酸化物からなる上層とからなる 2 層皮膜を形成させた TFS が好ましく、本発明の粗面樹脂フィルムとの十分な接着性を有し、さらに耐食性も兼ね備えている。

ぶりきとしては、鋼板表面に錫を $0.1 \sim 11.2 \text{ g/m}^2$ のめっき量でめっきし、その上にクロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量の金属クロムとクロム水和酸化物からなる2層皮膜を形成させたもの、またはクロム水和酸化物のみからなる単層皮膜を形成させたものが好ましい。いずれの場合も、基板となる鋼板は、缶用素材として一般的に用いられている低炭素冷延鋼板であることが好ましい。鋼板の厚さは $0.1 \sim 0.32 \text{ mm}$ であることが好ましい。アルミニウム合金については、JISの3000系、または5000系のものが好ましく、表面に電解クロム酸処理を施して、 $0 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量のクロム水和酸化物からなる上層とからなる2層皮膜を形成させたものか、またはリン酸クロム酸処理を施して、クロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のクロム成分とリン酸換算で $0 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のリン成分が付着しているものが好ましい。アルミニウム合金の板厚は $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ であることが好ましい。

次に本発明の粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶について説明する。本発明の粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶は、上記のいずれかの粗面樹脂フィルム被覆金属板を缶に成形加工することにより得られる。缶としては切板を曲げまたは丸めて筒状とし、端部を重ねて溶接して缶胴とし、この缶胴の上下部に天板および地板を巻締めて缶体とする3ピースの溶接缶や、円板等の形状に打ち抜いたプランクを絞り加工して缶胴とし、この缶胴の上部に天板を巻締めて缶体とするいわゆる絞り缶、絞り加工時に曲げ曲げ戻し加工を行って缶胴壁を薄肉化して缶胴とし、この缶胴の上部に天板を巻締めて缶体とするいわゆる薄肉化絞り缶、プランクを絞り加工してカップ状とした後、カップ壁部をしごき加工して薄肉化して缶胴とし、この缶胴の上部に天板を巻締めて缶体とするいわゆる絞りしごき缶などの2ピース缶がある。

本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板をこれら3ピース缶や2ピース缶に成形加工した缶の内面においては、缶に充填した内容物を取り出しやすいように、缶内面の樹脂フィルムの表面粗さRaは $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。3

ピース缶に成形加工する場合、粗面樹脂フィルム被覆金属板の樹脂フィルムの表面は殆ど加工を受けることがなく、樹脂フィルムの表面粗さは事実上変化することがない。そのため、本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板を3ピース缶に適用する場合は、樹脂フィルムの表面粗さR_aが0.5μm以上である粗面樹脂フィルム被覆金属板を用いることが好ましい。

絞り加工、薄肉化絞り加工、絞りしごき加工のいずれかを施して2ピース缶に成形加工する場合、粗面樹脂フィルム被覆金属板の樹脂フィルムの表面はこれらのいずれかの加工により、樹脂フィルムの表面粗さが増大する。そのため、樹脂フィルムの表面粗さR_aが0.2μm以上である粗面樹脂フィルム被覆金属板をこれらのいずれかの加工を施して2ピース缶に成形した場合、加工後の缶の表面の樹脂フィルムの表面粗さR_aが0.5μm以上である缶が得られる。

缶内面の樹脂フィルムの表面粗さR_aが0.5μm以上である缶は、次のようにして得ること可能である。すなわち、前記したポリエステル樹脂を加熱溶融して直接前記した金属板上に直接押し出す、または前記したポリエステル樹脂をフィルムに製膜し、この樹脂フィルムを金属板に積層する、いずれかの方法を用いて樹脂フィルム被覆金属板を作製し、この樹脂フィルム被覆金属板円板等の形状に打ち抜いたプランクを、上記の絞り加工、薄肉化絞り加工、絞りしごき加工のいずれかを施して2ピース缶に成形加工する際に、最終工程で表面粗さR_aが0.5μm以上となるように表面を粗面加工したポンチを用いて加工することにより、樹脂フィルム表面にポンチの粗面を転写して、樹脂フィルム表面R_aを0.5μm以上の表面粗さとすることができる。

実施例

以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。

[実施例1] (試料番号1～16)

表1に示す樹脂組成のポリエステル樹脂(表中PESで表す。以下同様)に、表2に示す種類および粒子径の無機質粒子、または表3に示すようにポリエチレン(表3中でPEで表す。以下同様)、ポリプロピレン(表3中でPPで表す。

以下同様)、エチレンープロピレン共重合体、(表3中でE.P.で表す。以下同様)、ポリメチルメタクリルレート(表3中でPMCで表す。以下同様)のいずれかであるポリエステル樹脂と非相溶成の樹脂を、表3に示す含有率(重量%)で含有させてなり、表3に示す厚さの単層の粗面樹脂フィルムを、押し出し法を用いて作製した。これらの単層フィルムの表面粗さRa(JIS B 0601)を表面粗さ計(サーフコム1500A、東京精密社製)を用いて測定した。結果を表3に示す。

なお、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体としては、いずれもメタロセン触媒により合成されたものを用いた。

表1 樹脂組成

樹脂番号	樹脂組成
PES1	ポリエチレンテレフタレート(IV値:0.75)
PES2	ポリエチレンテレフタレート(IV値:0.82)
PES3	ポリエチレンテレフタレート(IV値:1.1)
PES4	エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合体(エチレンイソフタレート:5モル%)(IV値:0.9)
PES5	エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合体(エチレンイソフタレート:10モル%)(IV値:0.9)
PES6	エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合体(エチレンイソフタレート:15モル%)(IV値:1.5)
PES7	エチレンテレフタレート-エチレンアジペート共重合体(エチレンアジペート:10モル%)(IV値:0.6)
PES8	エチレンテレフタレート-エチレンナフタレート共重合体(エチレンナフタレート:10モル%)(IV値:0.9)
PES9	ポリプロピレンテレフタレート(IV値:1.2)

表 2 無機質粒子の種類と粒子径

無機質 番 号	無 機 質 粒 子	
	種 類	粒子径(μm)
T 1	TiO ₂	1.5
Z 1	ZnO	2.5
C 1	CaCO ₃	1.0
S 1	SiO ₂	0.5
S 2	SiO ₂	1.5
S 3	SiO ₂	3.5

[実施例 2] (試料番号 1 7 ~ 3 1)

ポリエステル樹脂であるエチレンテレフタレートーエチレンイソフタレート共重合体に、ポリエステル樹脂と非相溶性の樹脂であるエチレンープロピレン共重合体を含有させた樹脂からなる、表 3 に示した試料番号 1 1、1 3、1 4、および 1 5 のいずれかの樹脂フィルムを上層フィルムとして、その下に表 3 に示したポリエステル樹脂と、表 4 に示すポリオレフィン樹脂（表 4 中で P O L で示す。以下同様）およびポリオレフィンエラストマー（表 4 中で P E L で示す。以下同様）からなる群より選択されたポリオレフィン成分とを表 5 に示す含有率（重量 %）でブレンドしてなる樹脂からなる下層フィルムを設けた表 5 に示す厚さの 2 層の粗面樹脂フィルムを共押出法を用いて作製した。これらの 2 層の粗面樹脂フィルムの表面粗さを実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 5 に示す。

なお、オレフィン樹脂としては、いずれもメタロセン触媒により合成されたものを用いた。またポリオレフィンエラストマーとしてはインプラントで作製したもの用いた。

表3 粗面樹脂フィルム

試料番号	樹脂種類	無機質粒子		非相溶性樹脂		樹脂フィルム		区分
		無機質番号	含有率(重量%)	種類	含有率(重量%)	厚さ(μm)	表面粗さ(Ra: μm)	
1	PES1	T1	5	—	—	20	0.35	本発明
2	PES2	T1	2	—	—	20	0.24	本発明
3	PES3	T1	3	—	—	10	0.29	本発明
4	PES4	Z1	2	—	—	30	0.38	本発明
5	PES5	C1	7	—	—	50	0.20	本発明
6	PES6	S1	3	—	—	20	0.16	比較例
7	PES7	S2	3	—	—	20	0.28	本発明
8	PES8	S3	1	—	—	5	0.68	本発明
9	PES9	C1+S3	2+2	—	—	30	0.77	本発明
10	PES2	—	—	PP	3	25	0.11	比較例
11	PES2	—	—	PP	5	25	0.20	本発明
12	PES5	—	—	PE	10	25	0.33	本発明
13	PES9	—	—	PE	30	25	0.74	本発明
14	PES6	—	—	EP	20	25	0.47	本発明
15	PES1	—	—	PMC	20	25	0.44	本発明
16	PES4	—	—	PE+PMC	10+10	25	0.46	本発明

[実施例3] (試料番号32~43)

表3に示した試料番号2、6、8、11、14、15の単層の粗面樹脂フィルム、および表5に示した試料番号18、20、22、24、26、31の2層の

粗面樹脂フィルムを、表6に示す下記の3種類の表面処理鋼板のいずれかに積層し、粗面樹脂フィルム被覆金属板を作製した。すなわち、これらの金属板を加熱し、その片面にこれらの粗面樹脂フィルムを粗面と反対側の面が金属板と接するようにして当接し、他の片面に酸化チタン顔料を含有する厚さ20μmの白色のポリエステル樹脂フィルム（エチレンテレフタレート(88モル%)-エチレンイソフタレート(12モル%)共重合体。表6中で白色ET(88)-EI(12)で示す）を当接して、1対の圧着ロールを用いて3者を挟み付けて加圧し、積層した。一部の粗面樹脂フィルムについては、粗面と反対側の金属板と接する面に予めエポキシ系の接着剤を塗布したもの用い、粗面樹脂フィルムと金属板の間に接着剤が介在するようにして積層した。これらの粗面樹脂フィルム被覆板に被覆した粗面樹脂フィルムの表面粗さを実施例1と同様にして測定した。結果を表6に示す。

表4 樹脂組成

樹脂番号	樹脂組成
POL1	ポリエチレン
POL2	ポリプロピレン
POL3	エチレン-プロピレン共重合体
POL4	ポリプロピレン(90重量%) + 無水マレイン酸変性ポリプロピレン(10重量%)
POL5	ポリエチレン(90重量%) + アクリル酸変性ポリエチレン(10重量%)
POL6	ポリエチレン(90重量%) + アクリル酸メチル変性ポリエチレン(10重量%)
POL7	ポリエチレン(90重量%) + メタクリル酸ジカルシジル変性ポリエチレン(10重量%)
PEL1	エチレン-プロピレン共重合エラストマー(MFR:0.45g/10分)
PEL2	エチレン-プロピレン共重合エラストマー(MFR:8g/10分)
PEL3	エチレン-プロピレン共重合エラストマー(MFR:25g/10分)
PEL4	エチレン-プロピレン共重合エラストマー(MFR:30g/10分)

表5 粗面樹脂フィルム

試料番号	上層フィルム [ポリエチル+非相溶樹脂] (試料番号)	下層フィルム			フィルム物性		区分
		PES樹脂	オレフィン成分	含有率 (重量%)	厚さ (上/下: μm)	表面粗さ (Ra: μm)	
	種類	種類					
17	PES2+PP (No11)	PES1	—	—	10+15	0.08	比較例
18	PES2+PP (No11)	PES1	POL4	1	10+15	0.22	本発明
19	PES2+PP (No11)	PES1	POL4	5	10+15	0.21	本発明
20	PES2+PP (No11)	PES1	POL4	10	10+15	0.20	本発明
21	PES2+PP (No11)	PES1	POL4	15	10+15	0.22	本発明
22	PES2+PP (No11)	PES1	POL4	30	10+15	0.21	本発明
23	PES9+PE (No13)	PES6	POL3	15	3+47	0.74	本発明
24	PES9+PE (No13)	PES6	POL5	15	15+10	0.73	本発明
25	PES6+EP (No14)	PES9	POL6	15	15+10	0.46	本発明
26	PES6+EP (No14)	PES9	POL7	15	20+10	0.47	本発明
27	PES1+PMC (No15)	PES1	PEL1	15	15+10	0.34	本発明
28	PES1+PMC (No15)	PES1	PEL2	15	25+10	0.35	本発明
29	PES9+PE (No13)	PES6	PEL3	15	12+2	0.75	本発明
30	PES6+EP (No14)	PES1+PES6	PEL4	15	10+25	0.46	本発明
31	PES1+PMC (No15)	PES6	POL3+PEL3	10+5	15+10	0.21	本発明

[表面処理鋼板]

1) 電解クロム酸処理鋼板 (表6中および以下でTFSで示す)

板厚: 0.18 mm

金属クロム量: 160 mg/m²クロム水和酸化物量: (クロムとして) 19 mg/m²

加熱温度: 240~280°C

2) ぶりき (表6中および以下でETで示す)

板厚: 0.18 mm

錫めっき量： 200 mg/m²

クロム水和酸化物量：（クロムとして） 9 mg/m²

加熱温度： 200°C

3) アルミニウム合金 (JIS 5052 H39) (表6中および以下でALで示す)

板厚： 0.26 mm

皮膜量：（リンとして） 11 mg/m²

（クロムとして） 7 mg/m²

加熱温度： 240～280°C

[実施例4] (試料番号44～46)

上層がポリエチレンテレフタレート（厚さ 20 μm。表6中でPETで示す）、下層がポリエステル樹脂（エチレンテレフタレート(88モル%)-エチレンイソフタレート(12モル%)共重合体、厚さ 5 μm。表6中でET(88)-EI(12)で示す）の2層のポリエステル樹脂フィルムと、実施例3に示した白色のポリエステル樹脂フィルムを、実施例3に示したのと同様のTFSのそれぞれの面に圧着ロールを用い、実施例3と同様にして積層した。次いで、積層鋼板を230～240°Cに加熱し、表面をRa (JIS B 0601) 0.7 μmに粗面化加工したエンボスロールを一方とし、シリコン系ゴムをライニングした弾性ロールを他方とする1対のエンボスロールを用い、20000～120000 Nの加圧力を負荷して積層鋼板を挟み付けて加圧して樹脂フィルム表面にエンボスロールの粗面を転写し、粗面樹脂フィルム被覆金属板とした。これらの粗面樹脂フィルム被覆板に被覆した粗面樹脂フィルムの表面粗さを実施例1と同様にして測定した。結果を表6に示す。

表 6 粗面樹脂フィルム被覆金属板の構成

試料番号	金属板	樹脂フィルム			接着剤使用の有無	積層後のフィルム表面粗さ(Ra: μm)	区分			
		缶内面側		缶外面側						
		上層	下層							
32	ET	PES2+T1	—	白色ET(88)-EI(12)	有	0.24	本発明			
33	TFS	PES6+S1	—	白色ET(88)-EI(12)	無	0.15	比較例			
34	ET	PES8+S3	—	白色ET(88)-EI(12)	有	0.68	本発明			
35	ET	PES2+PP	—	白色ET(88)-EI(12)	有	0.20	本発明			
36	TFS	PES6+EP	—	白色ET(88)-EI(12)	無	0.46	本発明			
37	ET	PES1+PMC	—	白色ET(88)-EI(12)	有	0.46	本発明			
38	AL	PES2+PP	PES1+POL4	白色ET(88)-EI(12)	有	0.22	本発明			
39	AL	PES2+PP	PES1+POL4	白色ET(88)-EI(12)	有	0.20	本発明			
40	AL	PES2+PP	PES1+POL4	白色ET(88)-EI(12)	有	0.21	本発明			
41	ET	PES9+PE	PES6+POL5	白色ET(88)-EI(12)	有	0.73	本発明			
42	TFS	PES6+EP	PES9+POL7	白色ET(88)-EI(12)	無	0.46	本発明			
43	ET	PES1+PMC	PES6+POL3+PEL3	白色ET(88)-EI(12)	有	0.21	本発明			
44	TFS	PET	ET(88)-EI(12)	白色ET(88)-EI(12)	無	0.18	比較例			
45	TFS	PET	ET(88)-EI(12)	白色ET(88)-EI(12)	無	0.34	本発明			
46	TFS	PET	ET(88)-EI(12)	白色ET(88)-EI(12)	無	0.63	本発明			
47	ET	PET-BO	—	白色ET(88)-EI(12)	有	0.13	比較例			
48	ET	PET-BO	—	白色ET(88)-EI(12)	有	0.28	本発明			
49	ET	PET-BO	—	白色ET(88)-EI(12)	有	0.59	本発明			

[実施例 5] (試料番号 47~49)

ポリエチレンテレフタートの二軸延伸フィルム（厚さ 25 μm、固有粘度 0.8。表 6 中で PET-BO で示す）を、160°C に加熱し、表面を Ra : 0.7

μm に粗面化加工したエンボスロールを一方とし、シリコン系ゴムをライニングした弾性ロールを他方とする1対のエンボスロールを用い、20000～120000Nの加圧力を負荷して挟み付けて加圧して樹脂フィルム表面にエンボスロールの粗面を転写し、粗面樹脂フィルムとした。この粗面樹脂フィルムの非粗面面、および実施例3に示した白色のポリエステル樹脂フィルムの片面にエポキシ系樹脂を塗布し溶媒を乾燥除去し、これらの樹脂フィルムを接着剤塗布面がET面と接するようにして、実施例3に示したのと同様のETのそれぞれの面に圧着ロールを用い、実施例3と同様にして積層し、粗面樹脂フィルム被覆金属板とした。これらの粗面樹脂フィルム被覆板に被覆した粗面樹脂フィルムの表面粗さRaを実施例1と同様にして測定した。結果を表6に示す。

[実施例6] (溶接缶)

試料番号34、35、47、49の粗面樹脂フィルム被覆金属板から矩形のブランクを切り出し、白色樹脂フィルム被覆面が缶外面側となるようにして円筒状に丸め、端部を重ねてシーム溶接して溶接缶胴を作製した。なお、溶接部となる端部の樹脂フィルムは予め切削除去した。次いで溶接部にポリエステル樹脂フィルムからなる補正テープを貼着して補正した後、底板を巻締め溶接缶とした。この溶接缶に、市販の業務用缶に充填された油漬ツナをミキサーで粉碎したもの充填し、天板を巻締め、130℃の水蒸気中で90分間加熱殺菌処理を施した。その後、天板を開封し、缶を逆さまにして内容物を取り出した後、缶内壁に付着した内容物の程度を目視観察し、下記の基準で内容物の取り出しやすさを評価した。

<内容物の取り出しやすさの評価>.

◎：缶内壁に付着物が殆ど認められない。

○：缶内壁に付着物が若干認められるが、缶を手で振ることにより付着物は殆ど除去される。

△：缶内壁に付着物が認められ、缶を手で振っても付着物がかなり残存する。

×：缶内壁に付着物が認められ、缶を手で振っても付着物は殆ど除去されない。

評価結果を表7に示す。

[実施例 7] (絞り缶)

試料番号 37、39、42、44、46 の粗面樹脂フィルム被覆金属板から円板のプランクを打ち抜き、白色樹脂フィルム被覆面が缶外面側となるようにして絞り比：1.88 で絞り缶に成形加工した。また、白色樹脂フィルム被覆面と反対側の面に被覆する 2 層樹脂フィルムの上層フィルムにおいて、エチレン-プロピレン共重合体を含有しないポリエステル樹脂(P E S 6)を用いた以外は試料番号 42 と同一構成の樹脂フィルム被覆金属板を作製した（試料番号 50）。この樹脂フィルム被覆金属板から上記と同様にして円板のプランクを打ち抜き、表面を研削加工により $R_a : 0.78 \mu m$ の表面粗さに粗面化仕上げしたポンチを用いた以外は上記と同様にして絞り缶に成形加工した。次いで、絞り缶の内壁の樹脂フィルムの表面粗さを実施例 1 と同様にして測定した。測定結果を表 7 に示す。絞り加工を施すことにより、樹脂フィルムの表面粗さが増大することが分かる。次いで絞り缶に実施例 6 と同様の内容物を充填し、天板を巻締めた後、実施例 6 と同様にして加熱殺菌処理した後天板を開封し、実施例 6 と同様にして内容物の取り出しやすさを評価した。評価結果を表 7 に示す。

[実施例 8] (絞りしごき缶)

試料番号 33、36、43、45、48 の粗面樹脂フィルム被覆金属板から円板のプランクを打ち抜き、白色樹脂フィルム被覆面が缶外面側となるようにして 2 段の絞り加工(総絞り比：2.21)を施してカップに成形し、次いでこのカップを 2 段のしごき加工(総しごき率：50%)で絞りしごき缶（表 7 中で D I 缶で示す）に成形加工した。また、白色樹脂フィルム被覆面と反対側の面に被覆する樹脂フィルムにおいて、エチレン-プロピレン共重合体を含有しないポリエステル樹脂(P E S 6)を用いた以外は試料番号 36 と同一構成の樹脂フィルム被覆金属板を作製した（試料番号 51）。この樹脂フィルム被覆金属板から上記と同様にして円板のプランクを打ち抜き、上記と同様にして絞りカップに成形した後、しごき工程において表面を研削加工により $R_a : 0.55 \mu m$ の表面粗さに粗面化仕上げしたしごきポンチを用いた以外は上記と同様にして絞りしごき缶に成形加工した。次いで、絞りしごき缶の内壁の樹脂フィルムの表面粗さを実施例 1 と同様にして測定した。測定結果を表 7 に示す。絞りしごき加工を施すことにより

、樹脂フィルムの表面粗さが増大することが分かる。次いで絞りしごき缶に実施例6と同様の内容物を充填し、天板を巻締めた後、実施例6と同様にして加熱殺菌処理した後天板を開封し、実施例6と同様にして内容物の取り出しやすさを評価した。評価結果を表7に示す。

表7 評価結果

缶種	樹脂フィルム被覆金属板	樹脂フィルム表面粗さ (Ra μ m)		内容物の取り出し易さ	区分
		加工前	加工後		
溶接缶	No. 34	0.68	—	◎	本発明
	No. 35	0.20	—	○	比較例
	No. 47	0.13	—	×	比較例
	No. 49	0.59	—	○	本発明
絞り缶	No. 37	0.46	0.74	◎	本発明
	No. 39	0.20	0.50	◎	本発明
	No. 42	0.46	0.77	◎	本発明
	No. 44	0.18	0.41	△	比較例
	No. 46	0.63	0.95	◎	本発明
	No. 50	—	0.57	◎	本発明
D I 缶	No. 33	0.15	0.39	△	比較例
	No. 36	0.46	0.72	○	本発明
	No. 43	0.21	0.53	○	本発明
	No. 45	0.34	0.67	○	本発明
	No. 48	0.28	0.61	○	本発明
	No. 51	—	0.59	○	本発明

注) — : 測定せず

表7に示したように、本発明の粗面樹脂フィルムを被覆した金属板を溶接缶に成形した場合、溶接缶に充填した内容物を容易に取り出すことができる。また、

本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板を絞り缶、または絞りしごき缶に成形した場合も、これらの缶に充填した内容物を容易に取り出すことができる。さらに樹脂フィルム被覆金属板を粗面加工を施したポンチを用いて絞り缶または絞りしごき缶に成形した場合も、これらの缶に充填した内容物を容易に取り出すことができる。

産業上の利用可能性

本発明の粗面樹脂フィルムはポリエステル樹脂中に無機質粒子を含有させる、または樹脂中にポリオレフィン樹脂などのポリエステル樹脂と非相溶の樹脂を含有させることにより、表面を粗面化した粗面樹脂フィルムである。

また本発明の粗面樹脂フィルム被覆金属板は、これらの粗面樹脂フィルムまたは樹脂フィルム表面にエンボス加工を施した粗面樹脂フィルムを金属板に積層することにより得られる。もしくは、表面が粗面化されていない樹脂フィルムを金属板に積層した樹脂フィルム被覆金属板にエンボス加工を施すことによっても得られる。

これらの粗面樹脂フィルム被覆金属板を溶接缶、絞り缶、絞りしごき缶に成形加工して、本発明の粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶とする。絞り加工または絞りしごき加工により、樹脂フィルムの表面粗さはさらに増大する。本発明の粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶は、表面が粗面化されていない樹脂フィルムを金属板に積層した樹脂フィルム被覆金属板を、表面を粗面加工したポンチを用いて絞り加工または絞りしごき加工することによっても得られる。

このような粗面樹脂フィルム被覆面を有する本発明の金属缶に充填された内容物を取り出す場合、樹脂フィルムの表面が粗面化されているので内容物が缶壁に強固に付着することなく、容易に取り出すことができる。

請 求 の 範 囲

1. 表面粗さRa (JIS B 0601) が0.2 μm以上であるポリエステル樹脂フィルムからなる粗面樹脂フィルム。
2. 表面粗さRa (JIS B 0601) が0.5 μm以上であるポリエステル樹脂フィルムからなる、請求項1に記載の粗面樹脂フィルム。
3. 粒子径が1 μm以上である無機質粒子を1重量%以上含有させたポリエステル樹脂を押出成形してなる、請求項1又は2に記載の粗面樹脂フィルム。
4. 前記無機質粒子が二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、二酸化珪素のいずれか1種、または2種以上である請求項3に記載の粗面樹脂フィルム。
5. 前記ポリエステル樹脂フィルムに、前記ポリエステル樹脂フィルムと非相溶性の樹脂を5～30重量%含有させてなる樹脂を押出成形してなる、請求項1又は2に記載の粗面樹脂フィルム。
6. 前記ポリエステル樹脂フィルムと前記非相溶性の樹脂が、ポリオレフィン樹脂またはポリメチルメタクリルレートのいずれか1種または2種以上である請求項5に記載の粗面樹脂フィルム。
7. 請求項1乃至6のいずれかに記載の粗面樹脂フィルムを上層フィルムとして、その下に、1種または2種以上のポリエステル樹脂と、ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィンエラストマーからなる群より選択された少なくとも1種からなるポリオレフィン成分とをブレンドしてなる樹脂からなる下層フィルムを設けた2層フィルムからなる粗面樹脂フィルム。
8. 前記ポリオレフィン成分としてポリオレフィン樹脂またはポリオレフィン樹脂とポリオレフィンエラストマーからなる樹脂が使用されている、請求項7に記載の粗面樹脂フィルム。
9. 前記ポリオレフィン樹脂が、炭素数が2～8個の1-アルケン重合樹脂の1種または2種以上からなる樹脂である、請求項6乃至8のいずれかに記載の粗

面樹脂フィルム。

10. 前記1—アルケン重合樹脂がポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン—プロピレン共重合体のいずれかである、請求項9に記載の粗面樹脂フィルム。

11. 前記ポリオレフィン樹脂がメタロセン触媒により重合されたポリオレフィン樹脂である、請求項6、8または9のいずれかに記載の粗面樹脂フィルム。

12. 前記ポリオレフィン樹脂の少なくとも一部が、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸ジグリシジルのいずれかで変性した変性ポリオレフィン樹脂である、請求項7に記載の粗面樹脂フィルム。

13. 前記ポリオレフィンエラストマーが、メルトフローレート(MFR、230°C)0.4~30g/10分の、インプラントで作成したエチレン—プロピレン共重合エラストマーである、請求項7または8に記載の粗面樹脂フィルム。

14. 前記下層フィルムを構成するブレンド樹脂が、ポリオレフィン成分を1~30重量%含有してなる、請求項7に記載の粗面樹脂フィルム。

15. 請求項1乃至14のいずれかに記載の粗面樹脂フィルムを金属板に積層してなる、粗面樹脂フィルム被覆金属板。

16. エンボス加工により表面に凹凸模様を形成してなるポリエステル樹脂フィルムが被覆されてなる粗面樹脂フィルム被覆金属板。

17. 粗面樹脂フィルムの表面粗さRa(JIS B 0601)が0.2μm以上である、請求項16に記載の粗面樹脂フィルム被覆金属板。

18. 前記粗面樹脂フィルムの表面粗さRa(JIS B 0601)が0.5μm以上である、請求項17に記載の粗面樹脂フィルム被覆金属板。

19. 請求項1~14のいずれかに記載の粗面樹脂フィルムを金属板に積層することを特徴とする、粗面樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

20. エンボス加工により表面に凹凸模様を形成してなるポリエステル樹脂フィルムを金属板に積層することを特徴とする、粗面樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

21. ポリエステル樹脂フィルムを金属板に積層した後、ポリエステル樹脂フィルム表面にエンボス加工を施すことを特徴とする、粗面樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

22. 樹脂フィルムを被覆してなる金属板を成形加工してなる金属缶であって、缶に成形加工した後の樹脂フィルムの表面粗さRa (JIS B 0601) が0.5 μm以上である粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶。

23. 樹脂フィルムがポリエステル樹脂フィルムである、請求項22に記載の粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶。

24. 請求項15乃至18のいずれかに記載の粗面樹脂フィルム被覆金属板を成形加工してなり、缶に成形加工した後の樹脂フィルムの表面粗さRa (JIS B 0601) が0.5 μm以上である粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶。

25. 樹脂フィルムを被覆してなる金属板を、表面を粗面化したポンチを用いて絞り加工、または絞りしごき加工してなる、請求項22乃至23の何れかに記載の粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶。

26. ポリエステル樹脂フィルムを被覆してなる金属板を、表面を粗面化したポンチを用いて絞り加工、または絞りしごき加工して缶体に成形加工することを特徴とする、粗面樹脂フィルム被覆面を有する金属缶の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J5/18, B32B15/08, B32B27/36, B65D1/09//C08L67:00,
C08L23:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J5/18, B32B15/08, B32B27/36, B65D1/09, C08L67/00,
C08L23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-272048 A (Kobe Steel, Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; page 4, Par. Nos. [0024] to [0025]; page 7, Par. No. [0046] (Family: none)	1,2,15-24 3-14,25,26
X	JP 2000-190423 A (Nippon Steel Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; page 4, Par. Nos. [0016] to [0018]; page 5, Par. No. [0024]; page 6, Par. No. [0032]; page 7, Par. No. [0040] (Family: none)	1,5-10,14, 15,19 3,4,11-13, 16-18,20-26
X	JP 09-300532 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims; page 6, Par. Nos. [0015] to [0017] (Family: none)	1,2,15-24 3-14,25,26

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 September, 2003 (05.09.03)Date of mailing of the international search report
16 September, 2003 (16.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal application No.

PCT/JP03/08490

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 09-057893 A (Toray Industries, Inc.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; pages 2 to 3, Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none)	1,2,15 3-14,16-26
Y	EP 638412 A1 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 15 February, 1995 (15.02.95), Claims; page 4, lines 13 to 58 & JP 07-133358 A Page 3, Par. No. [0018] to page 4, Par. No. [0021] & DE 69427437 E & KR 304738 B & TW 300241 A & US 5498454 A	3-6
Y	JP 08-066988 A (Toray Industries, Inc.), 12 March, 1996 (12.03.96), Claims; page 3, Par. Nos. [0014] to [0016] (Family: none)	7-14
Y	JP 07-285203 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 31 October, 1995 (31.10.95), Claims; page 4, Par. Nos. [0020] to [0021] (Family: none)	7-14
Y	JP 07-276564 A (Toray Industries, Inc.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claims; page 3, Par. No. [0015] (Family: none)	7-14
Y	JP 08-206755 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims; page 2, Par. No. [0001] (Family: none)	25,26
Y	JP 61-209731 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 18 September, 1986 (18.09.86), Claims (Family: none)	25,26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08490

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The only constitution common among claim 1, claims 16, 20, and 21, and claims 22 and 26 is a polyester resin film having a roughened surface. However, this constitution was known before the filing of this application as described in, e.g., documents 1 to 4. This matter cannot hence be considered to be a technical feature based on which the subject matters contribute to the prior art. Furthermore, the specific Ra value for a film surface disclosed in claim 1, the embossed-film-coated metal sheet of claims 16, 20, and 21, and the metal can having a surface coated with a surface-roughened film of claims 22 and 26 are not matters which were considered, by persons skilled in the (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08490

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

art, to have a close relation with each other at the time of filing of this application. Consequently, there is no relationship among those groups of inventions which involves a common special technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Therefore, it cannot be said that they are a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08J 5/18 B32B15/08 B32B27/36 B65D1/09
 // C08L67:00 C08L23:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08J 5/18 B32B15/08 B32B27/36 B65D1/09
 C08L67/00 C08L23/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-272048 A (株式会社神戸製鋼所) 200	1, 2, 15-24
Y	0. 10. 03, 特許請求の範囲, 第4頁【0024】-【0025】, 第7頁【0046】(ファミリーなし)	3-14, 25, 26
X	JP 2000-190423 A (新日本製鐵株式会社) 200	1, 5-10, 14,
Y	0. 07. 11, 特許請求の範囲, 第4頁【0016】-【0018】, 第5頁【0024】, 第6頁【0032】, 第7頁【0040】(ファミリーなし)	15, 19 3, 4, 11-13, 16-18, 20-26

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 09-300532 A (東洋鋼板株式会社) 1997. 1	1, 2, 15-24
Y	1. 25, 特許請求の範囲, 第6頁【0015】-【0017】 (ファミリーなし)	3-14, 25, 26
X	JP 09-057893 A (東レ株式会社) 1997. 03. 0	1, 2, 15
A	4, 特許請求の範囲, 第2-3頁【0011】-【0013】(フ アミリーなし)	3-14, 16-26
Y	EP 638412 A1 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha) 1995. 02. 15, 特許請求の範囲, 第 4頁第13-58行&JP 07-133358 A, 第3頁【00 18】-第4頁【0021】&DE 69427437 E&KR 304738 B&TW 300241 A&US 5498454 A	3-6
Y	JP 08-066988 A (東レ株式会社) 1996. 03. 1 2, 特許請求の範囲, 第3頁【0014】-【0016】(ファミ リーなし)	7-14
Y	JP 07-285203 A (東洋紡績株式会社) 1995. 1 0. 31, 特許請求の範囲, 第4頁【0020】-【0021】 (ファミリーなし)	7-14
Y	JP 07-276564 A (東レ株式会社) 1995. 10. 2 4, 特許請求の範囲, 第3頁【0015】(ファミリーなし)	7-14
Y	JP 08-206755 A (東洋鋼板株式会社) 1996. 0 8. 13, 特許請求の範囲, 第2頁【0001】(ファミリーな し)	25, 26
Y	JP 61-209731 A (東洋製罐株式会社) 1986. 0 9. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	25, 26

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1と請求項16, 20, 21と請求項22, 26との間に共通する構成は、粗面を有するポリエステル樹脂フィルムの構成のみであるが、例えば文献1-4に記載されているとおり当該構成はこの出願前に公知であるから、この点を各発明が先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。また、請求項1のフィルム表面の特定のRa値と請求項16, 20, 21のエンボスフィルム被覆金属板と、請求項22, 26の粗面フィルム被覆面を有する金属缶とは、本出願時に密接な関連性があるものとして当業者に認識されていた事項ではない。よって、上記各発明群は、PCT規則13.2の特別な技術的特徴を共有する関係にないので、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とは言えない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。